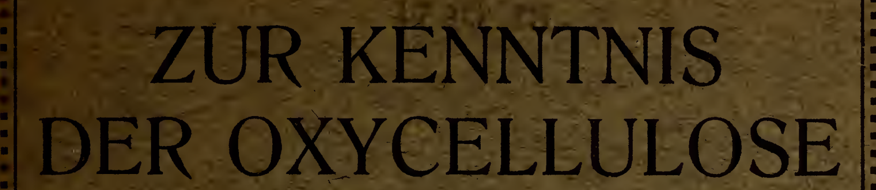
581.8
Oe7



ZUR KENNTNIS DER OXYCELLULOSE

SCHRIFT ZUR ERLANGUNG DER
WÜRDE EINES DOKTOR-INGENIEURS

VON

~~DIPL.~~-ING. RUDOLF OERTEL

HANNOVER 1912.

ZUR KENNTNIS DER OXYCELLULOSE

SCHRIFT ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTOR-INGENIEURS

VON

DIPL.-ING. RUDOLF OERTEL
AUS DÜLMEN (WESTFALEN)

GENEHMIGT VON DER KÖNIGLICH TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU HANNOVER

ALFELD (LEINE), 1912
BUCHDRUCKEREI F. STEGEN (CHR. JENSSEN & SOHN).

Die vorliegende Arbeit wurde im Technisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Hannover ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. H. Ost,

möchte ich auch an dieser Stelle aufrichtig danken für die wohlwollende Förderung meiner Untersuchungen.

581.8
Oe7

27 May 17 - E. L.

Einleitung.

Die Entstehung von Oxycellulose beobachtete zuerst Witz bei der Behandlung von Cellulose mit Chlorkalklösung.[1]) Er tränkte Gewebestreifen mit einer Chlorkalklösung und hängte sie an der Luft frei auf. Es zeigte sich, daß die Festigkeit der Streifen nach einiger Zeit stark gelitten hatte. Auch erkannte Witz schon die Fähigkeit der Oxycellulose, Fehling'sche Lösung zu reduzieren und mit 10prozentiger Natronlauge in der Wärme eine goldgelbe Färbung zu geben. Er zeigte auch die Eigenschaft der Oxycellulose basische Farbstoffe viel stärker zu binden als Cellulose.

Später liegen von Nastukoff[2]) sehr umfangreiche Arbeiten vor über die durch Oxydation von Cellulose erhaltenen Produkte. Nastukoff bezeichnet nur das in 10prozentiger Natronlauge lösliche Produkt als echte Oxycellulose und betrachtet diese Natronlauge als ein Trennungsmittel der Oxycellulose von der unverändert gebliebenen Cellulose. Er oxydierte wie Witz mit Chlorkalk, ferner mit Permanganat in saurer oder neutraler Lösung. Bei seiner Chlorkalkoxycellulose fand Nastukoff durch die Elementaranalyse auf 4 oder 6 $C_6H_{10}O_5$-Gruppen ein Atom Sauerstoff mehr als in der Cellulose. Nastukoff hat seine Oxycellulose weiter durch Erhitzen mit Schwefelsäure und darauf folgende Behandlung mit 10prozentiger Sodalösung in eine wasserlösliche Oxycellulose übergeführt, die starkes Reduktionsvermögen besitzt. Faber und Tollens[3]) stellten durch Oxydation mit Brom eine Oxycellulose dar, die in verdünnten Alkalien und Am-

---

1) Witz. Bull. Rouen 10., 447
2) Nastukoff, B. 34, 719 (1901) B. 33, 2237—43. (1900)
3) Faber und Tollens, B. 32, 2592 (1899)

moniak unlöslich ist. Ueber die Darstellung von Oxycellulose aus Baumwolle durch Behandeln mit Salpetersäure haben Cross und Bevan, Witz, Faber und Tollens und Nastukoff[1]) Versuche angestellt. Faber und Tollens weisen darauf hin, daß mit dem Grade der Oxydation der Sauerstoffgehalt, die Löslichkeit in Alkalien und das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung zunehmen.

In den Ausbeuten gehen die Zahlen der Autoren bei der Darstellung der Salpetersäureoxycellulose stark auseinander. Cross und Bevan, sowie Bull erhielten 30 %, Faber und Tollens 70 %, Nastukoff sogar 90 % Ausbeute. Die erhaltenen Produkte sollen identisch sein; sie sind in verdünnter Natronlauge und Ammoniak löslich. Während jedoch Nastukoff annimmt, daß ein homogenes Produkt entsteht, behaupten Cross und Bevan, daß verschiedene Produkte entstehen und ein großer Teil der Cellulose durch zu weit gehende Oxydation zerstört wird und in Lösung geht.

Vignon[2]) stellte durch Oxydation der Cellulose mit Kaliumchlorat und Salzsäure eine Oxycellulose dar, die nur zu geringem Teil in verdünnten Alkalien löslich ist.

Nastukoff[3]) teilt seine Oxycellulosen ein in:

α Oxycellulosen, die nicht in verdünnten Alkalien und nicht in Ammoniak löslich sind,

β Oxycellulosen, in verdünnten Alkalien und Ammoniak löslich,

γ Oxycellulosen, in verdünnten Alkalien und Ammoniak löslich, feucht auch wasserlöslich.

Die Schwierigkeit charakteristische Eigenschaften für Oxycellulosen festzustellen, liegt nach Schwalbe[4]) darin, daß man es nicht mit einheitlichen Stoffen zu tun hat, so daß es schwer ist, selbst nach gleicher Methode Produkte von gleicher Eigenschaft zu erhalten.

---

[1]) Nastukoff, B. 34, 3589. (1901)

[2]) Vignon, Bull. soc. chem. 19, 790—793. (1898)

[3]) Nastukoff, B. 34, 719; 3590—3592 (1901)

[4]) Schwalbe, Chemie der Cellulose, Seite 251

Berl und Klaye[1]) haben 4 Oxycellulosen nach den Angaben ihrer Entdecker dargestellt und damit bei ihren Elementaranalysen immer abweichende Werte von denen der Autoren gefunden.

1. Bromoxycellulose

	Gefunden	Berechnet für
Faber und Tollens		$C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$
	C = 42,29 %	C = 42,35 %
	H = 6,15 %	H = 5,88 %
Berl und Klaye	Gefunden	Berechnet für
		$8\ C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$
	C = 43,83 %	C = 43,96 %
	H = 6,31 %	H = 6,11 %

2. Salpetersäureoxycellulose

	Gefunden	Berechnet für
Faber und Tollens		$4\ C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$
	C = 43,59 %	C = 43,58 %
	H = 6,05 %	H = 6,05 %
Berl und Klaye	Gefunden	Berechnet für
		$2\ C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$
	C = 43,17 %	C = 43,03 %
	H = 5,95 %	H = 5,98 %

3. $KMnO_4$-Oxycellulose

	Gefunden	Berechnet für
Nastukoff		$2\ C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$
	C = 42,87 %	C = 43,03 %
	H = 6,10 %	H = 5,98 %
Berl und Klaye	Gefunden	Berechnet für
		$4\ C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$
	C = 43,61 %	C = 43,58 %
	H = 6,30 %	H = 6,05 %

[1]) Schieß- und Sprengwesen, 2, 381—387. (1907)

4. $KClO_3$ Oxycellulose

	Gefunden	Berechnet für
Vignon		$4\ C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$
	C = 43,55 %	C = 43,58 %
	H = 6,03 %	H = 6,05 %
Berl und Klaye	Gefunden	Berechnet für
		$3\ C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$
	C = 43,34 %	C = 43,37 %
	H = 6,39 %	H = 6,02 %

Tollens [1]) nennt die Verbindung $C_6H_{10}O_6$ oder $C_6H_8O_6$ Celloxin und nimmt an, daß dieser Körper in den verschiedenen Oxycellulosen mit verschiedenen Mengen Cellulose verbunden sei. Während Tollens die Frage, ob dem Celloxin die Formel $C_6H_{10}O_6$ oder $C_6H_8O_6$ zukommt, offen läßt, spricht ihm Nastukoff [2]) die Formel $C_6H_{10}O_6$ zu, Vignon [3]) dagegen $C_6H_8O_6$.

Bumcke und Wolffenstein [4]) neigen zu der Ansicht, daß keine oxydierende, sondern eine hydrolysierende Wirkung bei der Behandlung der Cellulose mit Oxydationsmitteln stattfindet. Sie nennen ihr durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose erhaltenes Produkt Hydralcellulose.

Ich versuchte anfangs nach den Angaben der angeführten Autoren Oxycellulose darzustellen, überzeugte mich aber bald, daß es nicht möglich war, einen einigermaßen einheitlichen Körper zu erhalten. Die Verwendung starker Säuren bei der Oxydation macht es sehr schwierig, den Prozeß bei einem bestimmten Stadium festzuhalten; ferner muß man annehmen, daß bei der Verwendung von Säuren eine Hydrolyse neben der Oxydation hergeht. Meine Ueberlegungen führten mich zu einer Oxydationsweise, bei der ich den

---

1) Faber und Tollens, B. 34, 1436 (1901)

2) Nastukoff, B. 34, 3589 (1901)

3) Vignon Bull. soc. chim. 21, S. 599

4) Bumcke und Wolffenstein B. 34, 2415 (1901)

Prozeß sicherer in der Hand habe und ohne Säuren arbeiten kann, nämlich Oxydation im elektrolytischen Chlorkaliumbade. Ein besonderer Vorzug dieser Arbeitsweise liegt darin, daß der Prozeß langsam verläuft, die wirksamen Stoffe, Chlorat und Hypochlorit, erst nach und nach gebildet werden und daher nur in mäßiger Konzentration einwirken. Die größten Unregelmäßigkeiten, die bei starken Säuren durch zu energische Einwirkung zustande kommen, werden so teilweise vermieden.

Die Cellulose wird im neutralen KCl-Bad während der Elektrolyse dauernd verändert, und ein bestimmter Endzustand wird nicht erreicht. Wenn durch die Elektrolyse 60—70 % der angewandten Cellulose in dem Chlorkaliumbad unter völliger Zersetzung aufgelöst sind, bleibt ein Rückstand, der in der Kälte in 10prozentiger Natronlauge unter starker Gelbfärbung löslich ist. Diese neue Oxycellulose besitzt ein sehr starkes Reduktionsvermögen, welches durch Fortsetzung der Elektrolyse noch gesteigert werden kann. Schließlich entsteht ein Produkt, das mit Wasser eine kolloidale Lösung gibt, die durch ein nicht zu feinporiges Filter durchläuft und nach monatelangem Stehen nichts absetzt. Das Auftreten dieser kolloidalen Löslichkeit ist von der Einwirkungsdauer und Stärke des Stromes abhängig und bildet wie die Natronlöslichkeit einen Maßstab für die fortschreitende Veränderung der Cellulose. Bei weiterer Fortdauer der Elektrolyse wird die Cellulose zuletzt völlig zerstört und aufgelöst.

Hier möchte ich noch auf die Darstellung eines anderen Cellulosederivats hinweisen. Tränkt man Cellulose mit 18prozentiger Natronlauge und läßt sie nach dem Abpressen auf das Vierfache ihres Gewichts stehen, so zerfällt nach einiger Zeit ihre Faser und wird teilweise in 10prozentiger Natronlauge löslich. Während in der Kälte diese Reaktion nur sehr träge verläuft, ist in der Wärme schon nach wenigen Stunden ein großer Teil in 10prozentiger Natronlauge löslich. Diese Oxycellulose, die von Ost [1]) schon beschrieben und als alkali-

[1]) Ost, Zeitschrift für angew. Chemie 24, 1895 (1911)

sierte Cellulose bezeichnet ist, besitzt kein oder nur ein sehr geringes Reduktionsvermögen und unterscheidet sich dadurch wesentlich von den Oxycellulosen.

Meine Untersuchungen der Oxycellulose erstreckten sich in erster Linie auf das elektrolytisch dargestellte, in 10 prozentiger Natronlauge lösliche Produkt.

I. Darstellung und Eigenschaften der elektrolytisch gewonnenen Oxycellulose.

Als Rohstoff verwandte ich Baumwolle von Temming-Bühl und zwar I. beste, gereinigte für Celluloid, II. gut gereinigte für Collodium.

Die Baumwolle wurde bei den folgenden Versuchen 3—5 vorher im Holländer fein gemahlen, um eine möglichst gleichmäßige Einwirkung zu erzielen. Die Einwirkung des elektrischen Stromes im neutralen Chlorkaliumbad wurde so lange fortgesetzt, bis das Produkt, welches zurückbleibt, in 10 prozentiger Natronlauge löslich ist. Der Wirkungsgrad des Stromes ist der Größe des Bades und der Elektroden entsprechend verschieden. Der in 10 prozentiger Natronlauge lösliche Rückstand hat noch faserige Struktur, jedoch sehr an Festigkeit verloren. Zwei Drittel der angewandten Cellulose werden völlig zerstört und aufgelöst, anscheinend zu Säuren von niedrigem Molekulargewicht.

Bei Versuch 1 und 2 diente als Zelle ein cylindrisches Gefäß von $1^1/_2$ Litern Inhalt, als Elektroden wurden Platinbleche verwandt, von denen das größere 8×19 qcm als Anode, das kleinere 8×6 qcm als Kathode geschaltet wurde. Bei den Versuchen 3, 4, 5 war die Zelle entsprechend kleiner, von ca. 250 ccm Inhalt; die Größe der Anode betrug 8×6 qcm, der Kathode 8×3 qcm. Die Elektroden müssen dicht an der Glaswand liegen, damit sich die Cellulose zwischen ihnen befindet. Zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Einwirkung wurde das Bad bei Versuch 1 und 2 mittelst Rührwerk in Bewegung gehalten, bei den Versuchen 3, 4, 5 wurde mit der Hand von Zeit zu Zeit um-

gerührt. Die Stromstärke betrug 2 Ampère; die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis der Rückstand der angewandten Cellulose in 10prozentiger Natronlauge löslich war.

Näheres siehe Tabelle! (Seite 13).

Nach der Elektrolyse wurde die Lösung mit den stark zerfallenen Cellulosefasern filtriert. Das Filtrat reagiert neutral. Infolge der großen Salzmenge ließen sich die Spaltungsprodukte der Lösung nicht feststellen. Während sich mit Aether aus neutraler und saurer Lösung nichts ausziehen ließ, erhielt ich mit Alkohol eine kleine Menge eines braunen Sirups, der jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die rohe Oxycellulose wurde in überschüssiger, kalter 10 prozentiger Natronlauge aufgelöst und über Nacht stehen gelassen. Die tiefgelbe Lösung wurde durch ein Tuchfilter klar filtriert und mit reiner Salzsäure gefällt. Um ein salz- und säurefreies Produkt zu erhalten, wurde die Masse dann in hohen Cylindern mit destilliertem Wasser so lange dekantiert, bis die saure Reaktion verschwunden war. Dann wurde auf der Nutsche abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Aether gründlich ausgewaschen. Das ätherhaltige Produkt wurde in einer Reibschale unter ständigem Durchkneten getrocknet und zuletzt in einer Siebtrommel durch ein 900-Maschensieb geschüttelt. Auf diese Weise gelingt es, ein aschearmes (0,2—0,5 %), schneeweißes Produkt von Mehlfeinheit herzustellen, das bei 125° beständig ist. Fällt der Aschegehalt zu hoch aus, so wird das getrocknete Pulver nochmals mit Salzsäure behandelt und wie vorher weiter ausgewaschen.

Bei längerer Einwirkungsdauer des Stromes wird der Rückstand wasserlöslich.

Beispiel:

angewandt:	Bad	Stromdauer	Rückstand
5 g Baumwolle II.	30 g KCl in 200 aq.	32 Ampère-stunden	0,8 g = 16 %

Dieser Rückstand gab mit destilliertem Wasser eine kolloidale Lösung, die sich in der Wärme nicht veränderte und selbst nach monatelangem Stehen nichts absetzte. Da-

Angewandt		Stromdauer	Stromdichte		Erhalten in 10prozentiger Natronlauge lösliches Produkt
Baumwolle	Chlorkaliumbad		Anode	Kathode	
1. 35 g № II	210 g in 1400 aq.	60 Ampère-stunden	$\frac{\text{Ampère}}{\text{Polfläche}} = \frac{2}{1.52}$	$\frac{\text{Ampère}}{\text{Polfläche}} = \frac{2}{0{,}48}$	10,7 g = 30,6 %
2. 35 g № II	"	"	"	"	8,2 g = 23,4 %
3. 4,2 g № I gemahlen	30 g in 200 aq.	12 Ampère-stunden	$\frac{\text{Ampère}}{\text{Polfläche}} = \frac{2}{0{,}48}$	$\frac{\text{Ampère}}{\text{Polfläche}} = \frac{2}{0{,}24}$	1 g = 23,7 %
4. 4,2 g № I gemahlen	"	14 Ampère-stunden	"	"	1,3 g = 31,0 %
5. 8,4 g № I gemahlen	60 g in 400 aq.	16 Ampère-stunden	"	"	2,22 g = 26,4 %

gegen konnte daraus durch Säuren eine dicke Gallerte abgeschieden werden, die beim Erwärmen als flockiger Niederschlag zu Boden fällt. Sowohl in 10prozentiger Natronlauge als in Ammoniak ist dieser kolloidale Körper löslich: er besitzt ein starkes Reduktionsvermögen.

Zu meinen weiteren Untersuchungen verwandte ich die nach den Versuchen 1 und 2, resp. (3—)5 hergestellte Substanz. Zur Erzielung einheitlicher Resultate wurde für eine Reihe Versuche eine größere Menge Substanz (je 50 g) zusammengenommen. An Baumwolle wurde im ganzen ca. 2 kg verarbeitet.

Wassergehalt.

Der Wassergehalt der Oxycellulose ist höher als der der Cellulose wie folgende Versuche zeigen:

Ein im Exsiccator getrocknetes Produkt hatte einen Wassergehalt von 2,1 %, resp. 2,4 %, der beim Stehen an der Luft in 5 Tagen auf 8,3 % resp. 8,5 % stieg.

Der Wassergehalt betrug:

Beim Hinstellen:	nach 5 Tag. a. d. Luft	3×24^h auf 75^0	2^h auf 125^0
1. 2,1 %	8,31 %	1,32 %	0 %
2. 2,4 %	8,54 %	1,22 %	0 %

Angewandt wurden:

zu Versuch 1: 2,5474 g Oxycellulose
„ „ 2: 4,1072 g „

Kupferzahlen von Oxycellulosen.

Zur Bestimmung der Kupferzahl nach Schwalbe [1]) wurde die Substanz mit verdünnter Fehling'scher Lösung $^{1}/_{4}$ Stunde gekocht und das erhaltene Kupfer elektrolytisch bestimmt. Die Kupferzahl ist die auf 100 g Trockensubstanz berechnete Menge reduziertes Kupfer, abzüglich des in der Kälte von derselben Menge Substanz gebundenen Kupfers, „Hydratkupfer" oder „Alkalioxydkupfer" [2]) genannt. Zur Bestimmung des Reduktions- und des Alkalioxydkupfers wurden besondere Proben verwandt.

Die Kupferzahlen wurden von folgenden Substanzen bestimmt; sämtlich in 10prozentiger Natronlauge löslich.

1. Cellulose, Baumwolle I.

2. Oxycellulose nach Vignon [3])

Von der erhaltenen Rohsubstanz wurde das in 10 prozentiger Natronlauge Lösliche ausgezogen, mit Säure gefällt, ausgewaschen und getrocknet.

3. Bromoxycellulose [4])

entsprechend den Vorschriften hergestellt.

Das in 10prozentiger Natronlauge Lösliche, das 33 $^{0}/_{0}$ betrug, wie vorher behandelt.

4. Permanganat-Oxycellulose [5])

Das in 10prozentiger Natronlauge betrug 30 $^{0}/_{0}$.

5. Chlorkalk-Oxycellulose [6])

Das in 10prozentiger Natronlauge Lösliche betrug 30 $^{0}/_{0}$.

---

[1]) Zeitschrift für ang. Chemie 23, 924 (1910)
[2]) „ „ „ „ 24, 1892 (1911)
[3]) Bull. soc. chim. 19, 790—793 (1898)
[4]) B. 32, 2589 (1899)
[5]) B. 34, 720 (1901)
[6]) B. 34, 720 (1901)

6. Eine elektrolytisch im KCl-Bad hergestellte Oxycellulose, bei der von dem erhaltenen Rückstand 66,6 % in 10prozentiger Natronlauge löslich waren.

7. Eine andere elektrolytische Oxycellulose; von dem erhaltenen Rückstand waren 60 — 70 % in 10 prozentiger Natronlauge löslich. Die Probe ist dem gesammelten Produkt mehrerer Versuche entnommen.

8. Eine elektrolytische Oxycellulose, Rohprodukt in 10prozentiger Natronlauge fast völlig löslich.
Angewandt: 5 g Baumwolle, 30 g KCl in 200 aq.
Stromdauer: 30 Ampèrestunden.

9. Eine elektrolytische Oxycellulose, in 10prozentiger Natronlauge löslich.
Angewandt: 5 g Baumwolle, 30 g KCl in 200 aq.
Stromdauer: 32 Ampèrestunden.

10. Eine elektrolytische Oxycellulose, in 10 prozentiger Natronlauge löslich.
Angewandt: 5 g Baumwolle 30 g KCl in 200 aq.
Stromdauer: 32 Ampèrestunden.

11. Eine elektrolytische Oxycellulose, in 10prozentiger Natronlauge löslich.
Angewandt: 5 g Baumwolle, 30 g KCl in 200 aq.
Stromdauer: 34 Ampèrestunden.

Die Probe der Versuche 9 — 11 gaben mit Wasser kolloidale Lösungen.

12. Eine elektrolytisch im KCl-Bad dargestellte Oxycellulose, die in 10 prozentiger Natronlauge nur zu 80 bis 90 % löslich war. Die Probe wurde dem gesammelten Produkt vieler gleicher Versuche entnommen.

Der Rohstoff war zu diesen Versuchen vorher 7 bis 8 Stunden im Holländer gemahlen.

Kupferzahlen.

	Angewandt: Substanz	Alkalioxyd-Kupfer	Gesamtkupfer	Kupferzahl
1.	3 g	0,0166 g	0,0676 g	1,7
2.	0,5 g	0,0130 g	0,0528 g	10,3
3.	0,5 g	0,0110 g	0,0830 g	14,4
4.	0,5 g	0,0150 g	0,1080 g	18,6
5.	0,5 g	0,0151 g	0,1020 g	17,4
6.	0,5 g	0,0145 g	0,1245 g	22,0
7.	0,5 g	0,0110 g	0,1160 g	21,0
8.	0,5 g	0,0090 g	0,1570 g	29,6
9.	0,5 g	0,0125 g	0,1660 g	30,7
10.	0,5 g	0,0115 g	0,1771 g	33,1
11.	0,5 g	0,0120 g	0,1987 g	39,5
12.	0,5 g	0,0095 g	0,0725 g	12,8

Die Kupferzahlen zeigen, daß die Oxycellulosen sehr verschieden sind. Ferner zeigen die elektrolytisch dargestellten Oxycellulosen, daß das Reduktionsvermögen mit der Dauer der Stromwirkung ständig zunimmt; ein bestimmter Endzustand wird nicht erreicht, die Cellulose geht vielmehr bei genügend langer Stromdauer ganz in Lösung.

Die gebildete Oxycellulose ist also keine einheitliche Substanz; eine bestimmte chemische Formel kann ihr nicht zugeschrieben werden. Die Veränderungsprodukte werden bei einem gewissen Grad der Einwirkung wasserlöslich, während auch die anfangs nicht angegriffenen Teile der Cellulose nach und nach über Zwischenprodukte löslich werden.

Interessant ist der Vergleich der Kupferzahlen der Proben 6 und 7 einerseits und 12 andererseits. Während bei Anwendung ungemahlener Cellulose bei gleichen Ausbeuten das in 10 prozentiger Natronlauge lösliche Produkt stets eine Kupferzahl über 20 zeigte, erhielt ich bei der im Holländer vorher 7 Stunden gemahlenen Cellulose schon nach kürzerer Zeit ein natronlösliches Produkt, dessen Kupferzahl nur 12,8 betrug. Dieses Resultat wurde durch verschiedene Versuche bestätigt. Offenbar greift die oxydierende Flüssigkeit bei der gemahlenen Cellulose gleichmäßiger an, und so verläuft der Prozeß regelmäßiger.

Die Natronlöslichkeit ist, wie ferner aus den verschiedenen Kupferzahlen hervorgeht, keine Eigenschaft, die einer Oxycellulose als charakteristisch zukommt; vielmehr umfaßt das Gebiet des Natronlöslichen ein sehr großes Intervall von aufeinanderfolgenden Abbau- und Oxydationsprodukten. Man hat es jedesmal mit einer Gruppe von Abban- oder Oxydationsprodukten zu tun, deren Eigenschaften nahe bei einander liegen; ist doch auch eine Hydrocellulose, deren Kupferzahl nur wenig höher, als die des Ausgangsstoffes ist, bis zu 37 % in 10 prozentiger Natronlauge löslich.

Bei den auf dieselbe Weise elektrolytisch hergestellten Produkten (siehe tabellarische Übersicht) stimmen die Kupferzahlen überein.

Verhalten der Oxycellulose gegen starke Laugen.

Starke Laugen lassen die Bildung von reduzierenden Aldehydgruppen bei der Oxydation der Cellulose nicht zu. Bei einer schwach reduzierenden Cellulose fand ich vielmehr, daß ihr Reduktionsvermögen durch Erhitzen mit 18prozentiger Natronlauge allmählich verschwand.

Beispiel:

4 g einer elektrolytisch dargestellten Oxycellulose mit der Kupferzahl 21 wurde mit 200 ccm 18prozentiger Natronlauge $2^1/_2$ Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt; es war alle Oxycellulose in Lösung gegangen, aus der sie nach dem Verdünnen mit Salzsäure gefällt wurde. Es wurde nur 1,35 g Substanz zurückgewonnen, demnach waren 2,65 g durch die Lauge zerstört worden. Von dem Rückstand wurde nach sorgfältigem Auswaschen das Reduktionsvermögen bestimmt.

	Angewandt: Substanz	Alkalioxyd-Kupfer	Gesamtkupfer	Kupferzahl
	0,5 g	0,0099 g	0,0253 g	3,08
vorher:	0,5 g	0,0110 g	0,116 g	21

Das Reduktionsvermögen hat also stark abgenommen. Wir haben es hier anscheinend mit einer „Acidcellulose" nach Bumcke und Wolffenstein[1]) zu tun. Vermutlich werden die stärker abgebauten Teile der Oxycellulose zuerst weiter oxydiert, so daß sie nicht mehr fällbar sind, während die großen Moleküle erst allmählich angegriffen werden und ihre Aldehydgruppen in Carboxylgruppen verwandeln. Oder aber die ungleichmäßige Veränderung der Oxycellulose bei diesem

---

[1]) Bumcke und Wolfenstein, B. 32, 2493. (1899)

Versuch liegt in der ungleichen Oberflächenwirkung bei dem trotz der Aetherbehandlung etwas körnigen Produkt. Der erhaltene Rückstand würde demnach eine echte Oxycellulose darstellen, die nicht weiter ohne Aufspaltung oxydiert werden kann.

Auch Nastukoff fand, daß seine Permanganat-Oxycellulose durch Erhitzen mit 5prozentiger alkoholischer Natronlauge ihr Reduktionsvermögen verlor, und daß dabei ca. 30 bis 50% der angewandten Substanz zerstört wurden. Er meint, daß seine Oxycellulose ein Gemisch zweier Oxycellulosen sei, von denen die eine leicht durch Alkali zerstört wird. Witz hat bereits früher diese Ansicht ausgesprochen, er unterscheidet eine reduzierende Substanz oder Cellogiucose und eine nicht reduzierende oder echte Oxycellulose. Meine Versuche bestätigen die Resultate von Witz und Nastukoff. Jedoch nehme ich an, daß durch das Erhitzen der Oxycellulose mit der starken Lauge alle Substanz verändert wird, aber die großen Moleküle werden schwerer angegriffen als die kleinen. Aus der angewandten Oxycellulose mit Aldehydgruppen oder dem „Celluloseoxydextrin“ ist also erst während des Versuches die echte Oxycellulose mit Carboxylgruppen entstanden.

Furfuroldestillation.

2,5474 g Oxycellulose (elektrolyt. dargest. Vers. 1, 2) wurden nach Vorschrift von Tollens [1]) auf Furfurolbildung bei der Destillation mit conc. Salzsäure untersucht. Die Substanz wird in einem Kölbchen von 300 ccm mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,06 so abdestilliert, daß nichts überspritzen kann. Wenn 30 ccm abdestilliert sind, füllt man 30 ccm frische gleiche Salzsäure nach, destilliert wieder 300 ccm ab u. s. f, bis ein Tropfen des Destillats mit einem mit Anilinacetat getränkten Papierstreifen keine Rotfärbung mehr gibt. Die vereinigten Destillate werden mit Phloroglucin, in wenig Salzsäure gelöst, gefällt, das gefällte Furfurol-Phloroglucid wird am folgenden Tag nach dem Zusammenballen abfiltriert, bei 100° getrocknet, gewogen und daraus die entsprechende Menge Furfurol berechnet.

Beispiel:

	angewandt:	gefunden:	
	Oxycellulose	Furfurol-Phloroglucid =	Furfurol
1.	2,5474 g	0,0642 g	1,7 %
2.	4,107 g	0,126 g	1,69 %

Wie bekannt, liegen die Werte, welche man aus reiner Baumwolle erhält, unter 1 %; Oxycellulose liefert also mehr Furfurol als unveränderte Cellulose. Wie aber Vignon [2]) und Zanotti [3]) festgestellt haben, sind die auf diese Weise aus den bekannten Oxycellulosen abgespaltenen Mengen Furfurol sehr verschieden. Zur Charakteristik von Oxycellulosen eignet sich aber die Furfurolbestimmung wenig, weil auch Hydro- und Hydratcellulose mehr Furfurol liefern als Cellulose.

---

[1]) Landw. Versuchsstation 1893, Lunge, Bd. II, Seite 460.
[2]) Vignon, Bull. soc. chim. 19, 811 (1898)
[3]) Zanotti, Ann. Soc. chim. Milano, 27—39. (1899)

Viscosität in Kupferoxydammoniaklösung.

Die Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung geschah durch Auflösen von basischem Kupfersulfat in conc. wässrigen Ammoniak nach Ost [1]).

Meine Lösung enthielt im Liter:

12,13 g Cu; 199,4 g NH_3

Ost fand: 13 - 14 g Cu und rund 200 g NH_3.

Als Viscosimeter diente das von Ost [1]) konstruierte Capillarviscosimeter.

Die Viscosität wurde von folgenden Lösungen bestimmt:

1. Baumwolle I von B. Temming-Bühl, 1 g in 50 ccm Kupferoxydammoniaklösung gelöst; 24^h stehen gelassen, zu 100 ccm aufgefüllt und dann sogleich die Viscosität bestimmt.

2. 1 g einer Hydrocellulose in 50 ccm Kupferoxydammoniak gelöst und nach 6^h zu 100 ccm aufgefüllt.

Die Hydrocellulose wurde folgendermaßen hergestellt:

Watte wurde mit 5 prozentiger Schwefelsäure getränkt, stark abgepreßt, so daß sie das Doppelte ihres Gewichts an Schwefelsäure enthielt. Diese Watte wurde unter öfterem Umwenden und allmählichem Zerzupfen 12 Wochen an der Luft liegen gelassen. Nach dieser Zeit war sie völlig zu staubfeinem Pulver zerfallen und wurde mit Wasser angerührt, dekantiert, mit heißem Wasser wiederholt gründlich gewaschen, bis alle Schwefelsäure daraus entfernt war. Dann wurde an der Luft getrocknet.

Kupferzahl 5,1; Wassergehalt 5,3 %.

3. 1 g Oxycellulose (Sbst. nach Vers. 1, 2 hergestellt). wie 2 behandelt.

Durchlaufzeit des Wassers 29,5 sec. $t = 20^0$.

---

[1]) Ost, Zeitschrift für angew. Chemie 24, S. 1892 (1911)

Die Viscositäten wurden anfangs täglich gemessen und sind in die nebenstehende Tabelle eingetragen:

	nach 1 Tag	nach 35 Tagen	nach 2½ Monaten
für 1	10,9	2,2	1,4
„ 2	2,5	1,6	1,3
„ 3	1,5	1,3	1,3

Ferner wurde von drei elektrolytischen, natronlöslichen Oxycellulosen, deren Kupferzahlen von einander verschieden waren, mit derselben Kupferoxydammoniaklösung die Viscositäten nach 24^h bestimmt.

Es wurde gefunden:

	Kupferzahl	Viscosität
1.	12,5	1,5
2.	19,5	1,4
3.	21	1,4

Es wurde noch eine andere Kupferoxydammoniaklösung durch Einwirkung von conc. Ammoniak auf Kupferspähne unter Durchleiten von Luft hergestellt. Nach 5—6^h enthielt die Lösung in einem Liter:

12,7 g Cu
157 g NH_3

Es wurde damit die Viscosität, wie oben angegeben, bestimmt:

1. von einer Baumwolle II
2. von einer Oxycellulose.

Es ergab sich:

1. Baumwolle.

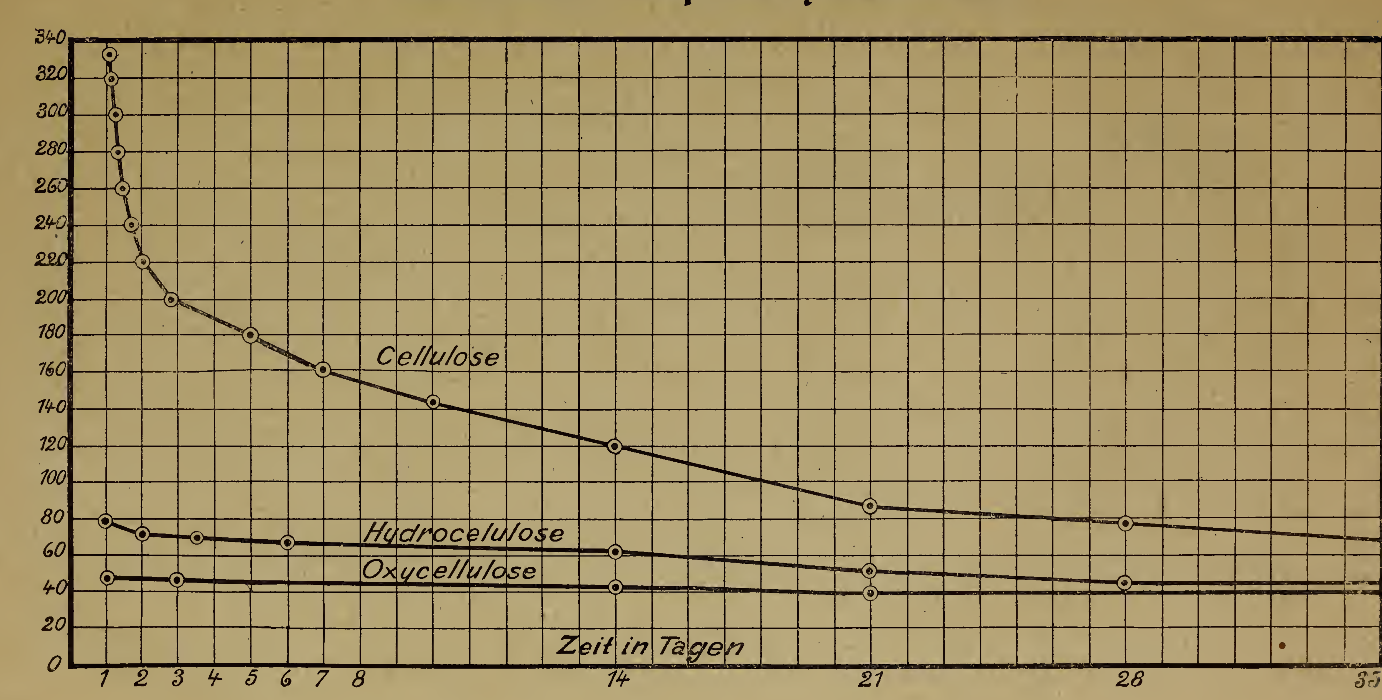
		Viscosität
nach 24^h	$1/4^h$ nach dem Verdünnen	38,3
„	$1/2^h$ „ „ „	24,6
„	1^h „ „ „	17,1
nach 48^h		9,1
nach 72^h		5,0

2. Baumwolle wie 1

Viscosität nach dem Verdünnen in unmittelbarer Folge bestimmt.

[1]) Ost, wie vorstehend.

Viscosität in Kupferoxydammoniak.



		Viscosität		
nach 24^h, sofort nach Verdünnen		34,5		
		22,5;	18,0;	15,6;
		14,2;	12,9;	11,5;
	10,9;	10,0;	9,1;	8,9;
nach 48^h		6,3		
nach 72^h		5,2		

3. 1 g Oxycellulose, mit 50 ccm Kupferoxydammoniaklösung gelöst, nach 6^h auf 100 ccm verdünnt.

	Viscosität
nach 6^h	1,6
24^h	1,6
72^h	1,6

Die Resultate entsprechen den von Ost gemachten Erfahrungen. Die Hydro- und Oxycellulose lösen sich schneller in der Kupferoxydammoniaklösung auf und besitzen viel kleinere Viscositäten als die Celluloselösung. Am kleinsten und beständigsten ist die Viscosität der Oxycelluloselösung, deren Ausflußgeschwindigkeit in 35 Tagen nur um 8 Sekunden abgenommen hat, während die Hydrocelluloselösung eine Abnahme von 30 Sekunden und die Celluloselösung eine von 268 Sekunden in derselben Zeit zeigt. Nach $2^1/_2$ Monaten sind die Viscositäten der gleichprozentigen Hydrocellulose-, Oxycellulose- und Celluloselösungen nahezu gleich.

Während die Viscositätsbestimmungen für die verschiedenen „chemisch wenig veränderten Cellulosen“ ganz bedeutende Abnahme in der Viscosität zeigen, besonders beim Lüften, sind die Werte für die „chemisch stärker veränderten Cellulosen“ viel kleiner und ähnlicher. Für verschiedene Hydrocellulosen fand Ost[1]) ziemlich die gleiche Viscosität von 2,3 und die Unterschiede von Hydro- und Oxycellulose, — die doch sonst bedeutend von einander verschieden sind, letztere ist völlig in 10prozentiger Natronlauge löslich — sind sehr geringe. Auch diejenigen Oxycellulosen, die im Reduktionsvermögen verschieden sind, geben bei den Viscositätsbestimmungen ziemlich identische Werte.

---

[1]) Wie vorstehend.

Hydrolysierdifferenz nach Schwalbe.[1])

1 g Oxycellulose wurde mit 125 ccm 5prozentiger Schwefelsäure $^1/_4{}^h$ am Rückflußkühler gekocht, mit Natronlauge neutralisiert und mit 100 ccm Fehling'scher Lösung $^1/_4{}^h$ gekocht. Das erhaltene Kupferoxydul wurde elektrolytisch bestimmt. Erhalten wurden: 0,3478 g Cu, d. i. auf 100 g Oxycellulose 34,78 g Cu. Diese Zahl hat Schwalbe die Hydrolysierzahl genannt.

Ferner wurde 1 g Oxycellulose wie oben behandelt und nach dem Neutralisieren filtriert. Der gut ausgewaschene Rückstand wurde $^1/_2{}^h$ in kalte, verdünnte Fehling'sche Lösung gelegt und das in dieser Zeit gebundene Kupfer elektrolytisch bestimmt. Es fand sich: 0,0166 g Cu, d. i. auf 100 g Oxycellulose 1,66 Cu. Diese Zahl heißt nach Schwalbe die Cellulosezahl.

Die Differenz der Hydrolysierzahl und Cellulosezahl ist die korrigierte Hydrolysierzahl.

34,78	Hydrolysierzahl
1,66	Cellulosezahl n. d. Hydrolyse
33,12	corr. Hydrolysierzahl.

Die Hydrolysierdifferenz ist die Differenz der corr. Hydrolysierzahl und der corr. Kupferzahl;

mithin:

33,12	corr. Hydrolysierzahl
21,00	corr. Kupferzahl der angewandten Oxycellulose
12,12	Hydrolysierdifferenz.

Auch hier unterscheidet sich die Oxycellulose von unveränderter Cellulose. Während die Hydrolysierdifferenz der ersteren 12,12 beträgt, hat Schulz für seine Baumwollcellulose nur die Zahl 2,18 gefunden.

Die Hydrolysierdifferenz der Oxycellulose ist also bedeutend größer als die der Cellulose.

---

[1]) Dissertation von Walter Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten, Darmstadt, 1910.

Verzuckerung von Oxycellulose.

Ost und Wilkening[1]) haben die Arbeiten von Flechsig bestätigt, wonach unter bestimmten Bedingungen die Cellulose quantitativ zu Dextrose hydrolysiert werden kann. Man löst die Cellulose zunächst in kalter konc. Schwefelsäure; verdünnt die Lösung auf etwa 2% Säuren und erhitzt im Autoklaven 2 Stunden auf 120°. Die erhaltene, durch Reduktion ermittelte Dextrose ist bis zu 80% in Alkohol vergärbar. Es war zu untersuchen, ob die Oxycellulose ebenfalls beim Abbau Dextrose liefert und in welchen Mengen.

Die Oxycellulose wurde in 70prozentiger Schwefelsäure gelöst; sie löst sich viel schneller als Cellulose, und die Lösung scheidet schon nach 1½stündigem Stehen beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ab, während die auf gleiche Weise behandelte Cellulose nach dieser Zeit ein schleimiges Amyloid oder Cellulosedextrin abscheidet. Die Lösung der Oxcellulose in der 70prozentigen Säure ist auch viel dünnflüssiger als die der Cellulose, eine ähnliche Erscheinung wie bei den Lösungen in Kupferoxydammoniak beobachtet war. Für die Kochung im Autoklaven wurde am günstigsten gefunden: Verdünnung auf 2—3% Säure und 0,2—0,5% Cellulose, Temperatur 120° bei einstündigem Erhitzen.

Die gekochte Flüssigkeit wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert, wobei die neben Dextrose entstandenen organischen Säuren als Bariumsalze in Lösung bleiben und aus dem Bariumgehalte bestimmt werden können. Nach dem Ausfällen des Baryts wurde in der schwach sauren Lösung

---

[1]) Ost und Wilkening, Chem. Zeit. 34, 461—462 (1910) siehe auch: Ost u. Brodtkorb, Chem. Zeit 35, 1125 (1911).

die Dextrose mit Fehling'scher Lösung, z. T. auch durch Polarisieren ermittelt.

Aus 100 g wasserfreie Cellulose sind rechnerisch 111 g Dextrose zu erwarten, die bei Versuch 2 ungefähr erhalten wurden; die besten Ausbeuten aus meiner Oxycellulose erreichten 100 %, das sind 90 % der Theorie.

Näheres über die Versuche siehe folgende Tabelle!

Gärversuche.

Zu den Gärversuchen wurden die aus Oxycellulose erhaltenen Dextroselösungen mit Calciumcarbonat neutralisiert und mit Bierhefe vergoren; z. B. 5 g Oxycellulose, verzuckert, Tabelle Versuch 7, darauf eingedampft, neutralisiert mit $CaCO_3$, filtriert, entfärbt, eingedampft und zu 250 ccm aufgefüllt.

200 ccm der Lösung wurden mit 10 ccm Nährsalzlösung (K_2HPO_4 + $(NH_4)_2HPO_4$, je 15 g zu 500 ccm), 2 ccm $^N/_1$ H_2SO_4 und 10 g gut ausgewaschene, gepreßte Bierhefe bei 25° 52 Stunden vergoren. Der Alkohol wurde dann abdestilliert und das spezifische Gewicht des 100 ccm fassenden Destillats bei 15° vermittelst der Mohr'schen Wage bestimmt.

Es wurden gefunden:

73,5 %
73,1 %
und 75,0 %

der durch Reduktion ermittelten Dextrose waren vergoren. Reine Dextrose ergab unter denselben Bedingungen 85,5 %.

Die aus der Oxycellulose erhaltene „Dextroselösung" war demnach zu 75 % vergärbar.

	Gelöst			Verzuckerung verdünnt auf	
	Cellulose wasserfrei berechnet	H_2SO_4 v. 70 % ccm	Dauer des Lösens	H_2SO_4	Cellulose
1.	0,625 g	10	24^h	3 %	0,23 %
2.	0,770 g	10	24^h	3 %	0,25 %
	Oxycellulose (Vers. 1, 2)				
3.	1 g	10	1^h	3 %	0,4 %
4.	1 g	10	2$^1/_2$^{h}	3 %	0,4 %
5.	1 g	10	16^h	3 %	0,4 %
6.	15 g	150	1$^1/_2$^{h}	1,2%	0,2 %
7.	5 g	50	1$^1/_2$^{h}	1,2%	0,2 %
8.	5 g	50	1$^1/_2$^{h}	1,2%	0,2 %
	Oxycellulose (Vers. 3—5)				
9.	1 g	10	1$^1/_2$^{h}	3 %	0,4 %
10.	1 g	10	1$^1/_2$^{h}	3 %	0,4 %
11.	1 g	10	16^h	3 %	0,4 %
	Oxycellulose (Vers. 5)				
12.	1 g	10	5^h	3%	0,4%
13.	1 g	10	5^h	3%	0,4%
14.	1 g	10	2^h	3%	0,4%
15.	1 g	10	2^h	3%	0,4%
16.	1 g	10	1$^1/_2$^{h}	3%	0,4%

Vergleiche Tabelle: Verzuckerung von

---
[1]) Literatur wie oben.

von Oxycellulose.

Temperatur	Dauer	Dextrose	Säuren als H_2SO_4 berechnet	Polarisation $[\alpha]$ D
120°	$1^1/_2$ h	102,9 %	4,17 %	
120°	$1^1/_2$ h	111,9 %	4,3 %	
120°	1 h	99,8 %	3,28 %	
120°	1 h	97,1 %	3,43 %	
120°	1 h	98,4 %	3,71 %	
120°	1 h	90,7 %	—	+ 36,1
120°	1 h	88,8 %	—	+ 36,9
120°	1 h	91,8 %	—	+ 37,5
120°	1 h	95,2 %	3,8 %	
120°	1 h	96,6 %	3,96 %	
120°	1 h	94,0 %	4,3 %	
120°	$1^1/_2$ h	95,8 %	5,0 %	
120°	$1^1/_2$ h	92,6 %	4,6 %	
120°	1 h	99,5 %	4,9 %	
120°	1 h	95,1 %	5,9 %	
120°	1 h	100,0 %	4,8 %	

Cellulose bei Ost und Wilkening [1])

Osazonprobe.

50 ccm der schwefelsäure- und barytfreien Lösung, in der ca. 1 g Dextrose nach der Pyknometerbestimmung enthalten war, wurden mit 2 g Phenylhydrazin, 2 g Eisessig und 1 g Natriumacetat versetzt und eine Stunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung mit dem abgeschiedenen Osazon wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, und das Osazon 1 Tag später abfiltriert, ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

Es wurde gefunden:

1. auf 1 g Dextrose 1,15 g Glukosazon
2. „ 1 g „ 1,21 g „

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das Osazon aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 204—205° bei raschem Erhitzen.

Aus den Verzuckerungsversuchen

ergibt sich, daß die Verzuckerungen der Oxycellulose ähnlich wie die der Cellulose verlaufen. Eine Vorbehandlung der Oxycellulose mit schwächerer Säure z. B. 64prozentiger Schwefelsäure liefert nach dem Verdünnen trübe Lösungen, und die Ausbeuten an Dextrose sind infolgedessen geringer. Die Vorbehandlung mit 70prozentiger Säure führt schneller zum Ziel als bei der Cellulose; die Lösung ist nach derselben Zeit schon bedeutend dünnflüssiger und gibt beim Verdünnen schon nach kürzerer Zeit keine Trübung mehr. Aber die Oxycellulosen liefern geringere Ausbeuten an Dextrose. Während ich, übereinstimmend mit Ost und Wilkening [1]) bei der Verzuckerung von Cellulose bis zu 111 % an Dextrose nach dem Reduktionswert

[1]) Ost und Wilkening, Chem. Zeit. 35, 461—462 (1910)

fand, kam ich bei Oxycellulose nicht über 100 % hinaus, im Durchschnitt ergaben sich 96—97 % Dextrose. Man könnte hierin wohl eine Bestätigung für die Oxydation der Cellulose sehen; wenn z. B. an einem aus 50 Dextroseresten bestehenden Cellulosemolekül nur ein Dextroserest oxydiert ist, so müßten beim Abbau nur 98 % der berechneten Menge Dextrose entstehen; erhält man nur 90 % der berechneten Dextrose, so würde in der Oxycellulose auf 10 Dextrosereste ein oxydierter Rest enthalten sein. Die „anderen“ Abbauprodukte konnten aber nicht gefaßt werden.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens und die Gärung zeigen, daß der durch Reduktion gefundene Zucker im wesentlichen wirkliche Dextrose ist, die jedoch durch kleine Mengen anderer reduzierender oder durch gärungshemmende Stoffe verunreinigt ist.

Acetylierung von Oxycellulose.

Über die Acetylierung der Oxycellulose ist wenig bekannt.

Franchimont[1]) acetylierte eine Vignon'sche Oxycellulose mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink bei Temperaturen über 100° und erhielt dabei einen Körper, der sich von Acetylcellulose wenig oder garnicht unterschied. Über Essigsäurebestimmungen und Drehungen finden sich keine Angaben. Auch hat Franchimont keine Elementaranalysen ausgeführt.

Vignon und Guerin[2]) acetylierten Oxycellulose ebenfalls mit Chlorzink; die erhaltenen Acetate besaßen dieselbe Löslichkeit in Eisessig, Aceton, Essigsäure und Chloroform wie Celluloseacetate.

---

1) Rec. trav. chim. 2, 241—245 (1883).
2) Bull. soc. chim. 25, 139 (1901).

Auch Nastukoff[1]) hat seine Chlorkalk- und Permanganat-Oxycellulose nach Schützenberger durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr acetyliert. Die erhaltenen Acetate hat er verglichen mit Celluloseacetaten dadurch, daß er ihre Siedepunktserhöhungen in Nitrobenzol ermittelte. Danach muß er für seine Chlorkalkoxycellulose eine Hydrolyse verneinen und berechnet als Molekulargewicht der Cellulose 40 $C_6H_{10}O_5$. Da andererseits Brown und Morris für die Größe des Stärkemoleküls die Zahl von ca. 32 400 angegeben haben, so kommt Nastukoff zu dem Schluß, daß das Molekül der Cellulose wesentlich kleiner sei, als das der Stärke.

Ich verwandte zu meiner Acetylierung mit Chlorzink bei 70° (näheres siehe Tabelle) meine elektrolytisch dargestellte Oxycellulose (Vers. 3—5). Es kam darauf an, hierbei weiteren Abbau möglichst zu vermeiden, weshalb die Acetylierung unterbrochen wurde, sobald alles zu einem homogenen Sirup gelöst war. In einem Falle (Versuch 6) wurde durch Ausdehnung der Acetylierungsdauer eine weitere hydrolytische Spaltung der angewandten Oxycellulose, wie aus der größeren Menge des Acetonlöslichen hervorgeht, herbeigeführt. Die Acetylierung der Oxycellulose ist infolge der Dichte der getrockneten Substanz schwieriger als die der Hydrocellulose; doch läßt sie sich durch vorheriges Quellen mit Eisessig bedeutend beschleunigen. Nach beendigter Acetylierung wird der homogene Sirup unter ständigem Rühren in kaltes Wasser gegossen; das Acetat wird darauf abfiltriert, tüchtig ausgewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde auf seine Löslichkeit in Alkohol, Aceton und Chloroform untersucht. Sämtliche Acetate ergaben spröde, brüchige Films. Der Wassergehalt der lufttrockenen Substanz betrug 3—4 %.

Die Essigsäurebestimmung wurde nach Ost[2]) u. Schliemann[3]) ausgeführt. Etwa 1 g Acetat wurde mit 10 ccm kal-

---

[1]) Nastukoff, B. 33, 2237 (1900).

[2]) Ost, Zeitschrift für angew. Chemie 19, Seite 995 (1906).
vergl. auch: „ „ „ „ 25, Seite 1464 (1912).

[3]) Dissertation Schliemann, Über Cellobiose und Acetolyse der Cellulose, Hannover, 1912.

ter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) verseift und die frei gewordene Essigsäure im Dampfstrom abdestilliert. Die im Dampftopf nach dem Auskochen etwa noch vorhandene Kohlensäure wurde durch Zusatz von etwas Natronlauge gebunden. Nach 3—4 Stunden war alle Essigsäure bis auf Spuren übergegangen.

Daß während der Destillation durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oxycellulose kleine Mengen organischer Säuren abgespalten werden, wird durch meine Versuche bestätigt. Während bei alkalischer Verseifung des Acetats und nachfolgender Destillation mit Weinsäure während der letzten Stunden der Verbrauch an Barytwasser nur 2—3 Tropfen betrug, stieg er bei der Verseifung mit Schwefelsäure auf 0,2—0,3 ccm.

Die alkalische Verseifung nach Knoevenagel[1]) und die nachfolgende direkte Bestimmung der Essigsäure durch Titration zeigte sich im übrigen für meine Oxycelluloseacetate wenig geeignet. Mit der Verseifung des Acetats durch die alkoholische Kalilauge scheint eine Einwirkung der Lauge auf die regenerierte Cellulose, resp. Oxycellulose, besonders in der Wärme, Hand in Hand zu gehen, so daß die Werte bei zu Ende geführter Verseifung zu hoch ausfallen.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der Acetate wurden ca. 2 g in 100 ccm Chloroform gelöst, und die Lösung im 20 cm Rohr polarisiert; wenn nötig, wurden die Lösungen vorher mit Blutkohle und Kieselgur entfärbt. Die Wasserbestimmung geschah bei 105° nach dem Polarisieren mit derselben Substanz oder in besonderen Proben. Die Wasserbestimmung wird genauer, wenn man das Acetat aus der Chloroformlösung durch Aether in pulvriger Form ausfällt.

Das Nähere zeigt die Tabelle.

---

[1]) Dissertation J. Gutsche, Zur Kenntnis katalytischer Wirkungen bei der Acetylierung von Stärke und Cellulose, Heidelberg, 1910.

Acetylierung

Versuch	angewandt Oxycellulose g	Eisessig g	Anhydrid g	Chlorzink g	Dauer des Acetylierens, t = 70 °/₀ Stunden
1	2	10	10	1	5
2	2	10	10	1	5
3	5	25	25	2,5	5
4	5	25	25	2,5	6
5	5	25	25	2,5	6
6	5	25	25	2,5	24
7*	5	25	25	2,5	1
8*	5	25	25	2,5	1

Bemerkungen:

Oxycellulose für Vers. 7 und 8, 3 Tage lang vorher mit Eisessig gequollen. Bei Bestimmung des Aceton- und Chloroformlöslichen von Versuch 8 ging etwas Substanz verloren.

von Oxycellulose.

Löslich in			Drehung des		Essigsäuregehalt des	
Alkohol	Aceton	Chloroform	Acetonlösl.	Chloroforml.	Acetonl.	Chloroforml.
%	%	%	Grad	Grad	%	%
			$[\alpha]$ D	$[\alpha]$ D		
1,7	30,4	62,5	−16,7	−18,96	61,8	60,8
1,3	27,2	67,2				59,8
1,4	27,4	65,5	−17	−19,6	—	—
1,3	40,3	54,5	−17,2	−19,35	59,8	59,4
1,2	38,6	55,7	−16,8	−19,1	60,5	61,1
—	52,3	36,4	−14,3	−15,4	59,9	59,3
—	37,2	57,9	−17,2	−19,5	60,1	59,6
—	30,9	51,3	—	—	—	—

Aus diesen Resultaten ergibt sich:

Die Oxycellulose ist wie Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose leichter acetylierbar als Cellulose. Wenn die Oxycellulose 3 Tage mit Eisessig vorbehandelt ist, ist sie schon nach einer Stunde acetyliert. (Versuch 7, 8). Die Oxycellulose gibt bedeutend mehr Acetonlösliches als Cellulose, die Menge des Acetonlöslichen stimmt etwa mit der von Ost[1]) aus alkalisierter Cellulose unter denselben Bedingungen gefundenen überein.

Während nach Klein[2]) die Drehung der Celluloseacetate, die spröde Films liefern, nicht von der der hochmolekularen, gute Films liefernden Acetate verschieden ist und bei etwa — 22^0 liegt, liegt die Drehung des acetonlöslichen Teils der Oxycellulose bei — 17^0, die des chloroformlöslichen bei — 19 bis — 20^0; ähnliche Werte haben Ost[1]) für die unter gleichen Bedingungen acetylierten Hydrocellulosen gefunden. Die Essigsäuregehalte der Oxycelluloseacetate lassen aber keine Schlüsse auf eine Veränderung der Cellulose in der vorliegenden Substanz zu; das normale Cellulosetriacetat enthält 62,5$^0/_0$ Essigsäure. Versuch 6 zeigt, daß bei längerer Dauer des Acetylierens der acetonlösliche Teil zunimmt.

Die Bildung größerer Mengen Acetonlöslichem von nach rechts verschobenem Drehungsvermögen, auch bei kurzer Acetylierungsdauer, spricht sehr zu Gunsten einer heterogenen Beschaffenheit der angewandten Oxycellulose. Um hierüber weiteren Aufschluß zu erhalten, wurden die Kupferzahlen der Verseifungsprodukte des aceton- und chloroformlöslichen Teils bestimmt.

1 g Acetat von Versuch 8 wurde mit 20 ccm Alkohol 24 Stunden gequollen, dann mit 20 ccm n KOH versetzt, auf 50^0 erhitzt und bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Das zum Teil in Lösung gegangene Verseifungsprodukt wurde mit Salzsäure gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

---

[1]) Ost u. Katayama, Zeitschr. f. ang. Chemie, 25. Seite 1464 (1912).
[2]) Klein, „ „ „ „ 25. Seite 1409 (1912).

Es wurde gefunden:

Kupferzahl (unc.) des Ausgangsproduktes	12,86
„ „ „ Verseifungsproduktes des chloroformlöslichen Teils . .	12,8
Kupferzahl (unc.) des Verseifungsproduktes des acetonlöslichen Teils . . .	13,6

Hieraus ergibt sich, daß das Verseifungsprodukt des acetonlöslichen Teils also ein um wenig höheres Reduktionsvermögen hat, als das des chloroformlöslichen Teils und des Ausgangsproduktes. Diese Tatsache scheint darauf hinzuweisen, daß während des Acetylierens eine weitere geringe Hydrolyse der Oxycellulose stattgefunden hat. Die Kupferzahlen der Verseifungsprodukte der Oxycelluloseacetate können demnach die Heterogenität der Oxycellulose nicht bestätigen, vielmehr geht daraus hervor, daß das Reduktionsvermögen der Oxycellulose nicht etwa nur einem Teil, sondern der ganzen Substanz zukommt.

Acetolyse der Oxycellulose
zu Cellobioseacetat.

Die Acetolyse der Cellulose ist von Franchimont[1]), Skraup und König[2]), Schliemann[3]), Klein[4]) und anderen studiert worden.

Während Schraup und Schliemann nur 10—16 %, Maquenne[5]) bis 20 % der angewandten Cellulose in Cellobioseacetat überführen konnten, gelang es Klein durch Vermeidung hoher Temperaturen und Verlängerung der Acetylierungsdauer die Ausbeute bis zu 40 % zu steigern.

Über die Acetolyse von Oxycellulose ist in der Literatur nichts bekannt. Meine Versuche zeigen, daß eine Acetylierung meiner Oxycellulose infolge ihrer körnigen Beschaffenheit nicht ohne weiteres möglich ist; das Pulver reagiert erst bei hoher Temperatur unter Schwärzung der Lösung. Läßt man aber das Pulver vorher in Eisessig etwas aufquellen, so reagiert es leichter; zweckmäßig wird das Essigsäureanhydrid mit der gleichen Menge Eisessig verdünnt.

Ich verfuhr wie folgt:

5 g Oxycellulose werden mit 25 g Eisessig 1 Stunde lang auf 100' erhitzt, dann abgekühlt und ein Gemisch von 25 g Anhydrid und 5 g Schwefelsäure zugesetzt. Die Acetylierung erfolgt dann sofort ohne Braunfärbung, das gebil-

---

[1]) Franchimont, B. 12, 1941. (1879) B. 14, 1290 (1881) Rec. trav. chim. 18, 472 (1899).

[2]) Skraup u. König, B. 34, 1115 (1901); Monatshefte 22, 1011 (1909).

[3]) Schliemann, Dissertation, Hannover 1910.

[4]) Klein, Zeitschrift für angew. Chemie 24, S. 1127 (1911); 25, S. 1409 (1912)

[5]) Maquenne u. Goodwin: Bull. soc. chim. 31, 854 (1904).

dete Acetat scheidet sich zuerst in Flocken aus und geht bei weiterem Zusatz des Gemisches Anhydrid-Schwefelsäure ganz in Lösung. Dann wurde die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 4 Wochen hatte sich eine große Menge Cellobioseacetat ausgeschieden und die Lösung eine braune Färbung angenommen im Gegensatz zu der unter denselben Bedingungen, aber ohne voraufgehende Quellung acetylierten Cellulose, deren Lösung ebenfalls die starke Abscheidung von Cellobioseacetat zeigte, aber fast garnicht gefärbt war. Nach 4 Wochen wurde die Lösung in Wasser gegossen, die ausgefallenen Acetate, nach tüchtigem Auswaschen und Durchkneten, in heißem 70 prozentigem Alkohol gelöst. Beim Erhalten schied sich das Cellobioseacetat in schönen Kristallen aus. Nach dieser Methode, die als günstigste ausprobiert wurde, erhielt ich:

A. Aus 5 g Oxycellulose, berechnet wasserfrei 4,17 g Rohausbeute (getrocknet), daraus 1,57 g Cellobioseacetat = 31,4 % des Gewichts der angewandten Oxycellulose. S. P. 221/222°.

B. Aus 5 g Cellulose, berechnet wasserfrei 5,09 g Rohausbeute (getrocknet), daraus 2,0 g Cellobioseacetat = 40 % des Gewichts der angewandten Cellulose. S. P. 221/222°.

C. Aus 2 g Oxycellulose unter denselben Bedingungen: 1,5 g Rohausbeute (getrocknet) daraus: 0,6 g Cellobioseacetat = 30 % des Gewichts der angewandten Oxycellulose.

Die Ausbeute an Cellobioseacetat war demnach bei der Acetolyse der Oxycellulose etwas geringer als bei Cellulose. Der übrige Teil der Rohausheute verblieb in den alkoholischen Mutterlaugen und konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Er besteht wahrscheinlich aus den von Klein beschriebenen, in Alkohol leicht löslichen Acetaten, mit deren Studium Herr Madsen beschäftigt ist.

Kürzlich hat H. Ost gefunden, daß nach Ausfällung der in Wasser unlöslichen, aus Cellulose entstehenden Acetate in den wässrigen Flüssigkeiten Dextroseacetate gelöst sind, die sich mit Aether ausschütteln lassen. Entsprechend Ost's Vorschriften wurden die wässrigen Filtrate der Oxy-

cellulose, sowie der Celluloseacetate vorstehender Versuche dreimal mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen längere Zeit stehen gelassen, damit sich alle Wassertropfen mit etwa noch vorhandener Schwefelsäure absetzten, und dann der Aether abdestilliert. Der sirupartige Rückstand wurde auf dem Wasserbad unter Zusatz von Alkohol von der Essigsäure befreit und der Restsirup mit 10 Teilen Anhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure kalt nochmals acetyliert, um alle Dextroseacetate in kristallierendes Pentaacetat überzuführen. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen, ausgeäthert und wie vorher behandelt. Der erhaltene Sirup kann, wenn die Essigsäure gut abgetrieben ist, leicht durch Lösen in heißem Alkohol zur Kristallisation gebracht werden. Die erhaltenen Kristalle, feine lange Nadeln, sind α-Glucosepentaacetat vom Schmelzpunkt 112°.

Verbrennungen.

Die Substanz wurde bei 125° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann ohne Zeitverlust in das Verbrennungsrohr gebracht und verbrannt.

Es wurden je zwei nach derselben Weise (Versuch 5) hergestellte Oxycellulosen, ferner chemisch reine Verbandwatte verbrannt. Der Aschegehalt der Oxycellulose betrug nach sorgfältiger Bearbeitung 0,08 resp. 0,12 %.

Elementaranalysen.

Oxycellulose Asche 0,08 %	Abgewogene Menge. nach Abzug d. Asche	Gefunden C	H	Mittel
	g	%	%	%
1.	0,2932	43,7	6,26	
2.	0,3353	43,9	6,17	
Oxycellulose				43,8 C
Asche 0,12 %				6,30 H
3.	0,3508	43,67	6,30	
4.	0,3236	43,95	6,47	
Verbandwatte				
Asche 0,15 %				
6.	0,33399	44,18	6,18	

Die Formel $C_6 H_{10} O_5$ entspricht einem Gehalt an 44,42 % C, 6,22 % H.

Für verschiedene Oxycellulosen berechnet sich folgende Zusammensetzung:

für	$(C_6 H_{10} O_5)_{40} \cdot O$	44,3 % C	6,16 % H
	$(C_6 H_{10} O_5)_{20} \cdot O$	44,2 % C	6,14 % H
	$(C_6 H_{10} O_5)_{10} \cdot O$	44,0 % C	6,11 % H
	$(C_6 H_{10} O_5)_5 \cdot O$	43,6 % C	6,05 % H

Meine Elementaranalysen der vorliegenden Oxycellulose stimmen am besten auf die Formeln $(C_6 H_{10} O_5)_5 . O$ bis $(C_6 H_{10} O_5)_{10} . O$. Der gefundene Wassergehalt ist aber etwas zu hoch, und würde eher auf eine Hydrocellulose hindeuten Großer Wert ist den Elementaranalysen nicht beizulegen nach den früheren Erfolgen anderer Chemiker (Seite 7); die Zahlen stimmen sowohl auf eine Oxycellulose wie auf eine Hydrocellulose, und der hohe Wasserstoffgehalt meiner Analysen würde mehr für letztere sprechen. Doch steht dem der Essigsäuregehalt meiner Oxycelluloseacetate entgegen; die Acetate der stark abgebauten Hydrocellulose enthalten etwas mehr Essigsäure als das normale Cellulosetriacetat; meine Acetate, die weniger als dieses an Essigsäure enthielten, deuten auf eine Veränderung der Anzahl der Hydroxydgruppen, also auf eine Oxycellulose hin.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde eine neue Oxycellulose durch elektrolytische Oxydation der Cellulose im neutralen Chlorkaliumbad hergestellt.

Das Reduktionsvermögen dieser Oxycellulose ist wesentlich größer als das der Hydrocellulosen; es nimmt mit fortschreitender Elektrolyse dauernd zu, bis schließlich die Cellulose ganz in Lösung geht und zerstört wird.

Durch Erwärmen mit starken Laugen wird mehr als die Hälfte der Oxycellulose zerstört, das aus der Lösung durch Fällen mit Salzsäure zurückgewonnene Produkt besitzt ein nur sehr schwaches Reduktionsvermögen.

Die Viskosität der Lösung von Oxycellulose in Kupferoxydammoniak ist sehr gering und nimmt nach längerer Zeit nur unwesentlich ab.

Bei der Destillation mit Salzsäure nach Tollens gibt Oxycellulose mehr Furfurol als Cellulose.

Die Hydrolysierdifferenz ist größer als die der Cellulose.

Bei der Verzuckerung nach Ost und Wilkening gibt sie etwa 10% weniger an Dextrose als Cellulose.

Die Oxycelluloseacetate unterscheiden sich von den gewöhnlichen, unter denselben Bedingungen hergestellten Celluloseacetaten durch ihre größere Menge an Acetonlöslichem, und ihre niedrigeren Drehungsvermögen und durch etwas niedrigere Essigsäuregehalte gegenüber dem Cellulosetriacetat.

Die Acetolyse meiner Oxycellulose ergab eine etwas geringere Ausbeute an Cellobioseacetat als die der Cellulose unter gleichen Bedingungen.

Das Reduktionsvermögen des Verseifungsproduktes des chloroformlöslichen Teils des normalen Oxycelluloseacetates

ist dasselbe wie das des Ausgangsproduktes; das Verseifungsprodukt des acetonlöslichen Teils reduziert nur unwesentlich stärker.

Diese Resultate lassen folgende Schlüsse zu:

Für einen hydrolytischen Abbau des Cellulosemoleküls spricht:

1. die geringe Viscosität in Kupferoxydammoniaklösung.
2. das Reduktionsvermögen.
3. die größere Menge an Acetonlöslichem bei der Acetylierung mit Chlorzink gegenüber den unter denselben Bedingungen hergestellten Celluloseacetaten.
4. das niedrigere Drehungsvermögen der normalen Oxycelluloseacetate.

Auf eine Oxydation deutet hin:

1. Das hohe Reduktionsvermögen der Oxycellulose insofern, als es viel größer ist als das der Hydrocellulose und daher nicht nur in einem Abbau seine Erklärung finden kann.
2. Der geringe Essigsäuregehalt der Acetate, gegenüber dem normalen Cellulosetriacetat; er spricht für eine Verminderung der Hydroxyle, während die Hydrocellulosen mehr Hydroxyle enthalten als Cellulose.
3. Die geringe Ausbeute an Dextrose bei der Verzuckerung nach Ost und Wilkening.
4. Die etwas geringere Ausbeute an Cellobioseacetat bei der Acetolyse der Oxycellulose.

Wir haben es demnach bei meiner Oxycellulose wahrscheinlich mit einem oxydierten Abbauprodukt der Cellulose oder „Zelluloseoxydextrin“ zu tun, dessen Molekül nach der Elementaranalyse und dem Essigsäuregehalte seiner Acetate durch die Formeln $(C_6 H_{10} O_5)_6 \cdot O$ bis $(C_6 H_{10} O_5)_{20} \cdot O$ ausgedrückt werden kann.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Oertel, wurde geboren am 13. November 1887 zu Dülmen, Westfalen als Sohn des Hüttendirektors Otto Oertel. Von Ostern 1894 bis Weinachten 1901 besuchte ich die Höhere Stadtschule, das jetzige Realprogymnasium zu Alfeld, von Weinachten 1901 bis Johannis 1904 das Andreas-Realgymnasium zu Hildesheim und von Johannis 1904 bis zum Reifezeugnis das Realgymnasium I zu Hannover. Seit Ostern 1906 studierte ich an der Kgl. Technischen Hochschule zu Hannover Chemie, bestand im Februar 1910 mein Diplom-Examen und bin an derselben Hochschule seit Ostern 1910 als Assistent für techn. Chemie bei Herrn Geheimrat Ost tätig. Zugleich erledigte ich während dieser Zeit die vorliegende Arbeit: „Zur Kenntnis der Oxycellulose."

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Dezember 1912.